

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019688

International filing date: 22 December 2004 (22.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-426456
Filing date: 24 December 2003 (24.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

22.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 2 4 日
Date of Application:

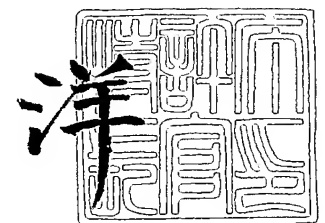
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 2 6 4 5 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 2 6 4 5 6]

出 願 人 帝 人 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 5 年 2 月 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P37458
【提出日】 平成15年12月24日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B32B 9/00
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内
 【氏名】 石渡 豊明
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内
 【氏名】 中村 勤
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内
 【氏名】 吉富 孝
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内
 【氏名】 佐脇 透
【特許出願人】
 【識別番号】 000003001
 【氏名又は名称】 帝人株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100099678
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三原 秀子
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 206048
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0203001

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

ガラス転移温度が 350℃ 以上の特性を有する全芳香族ポリイミドフィルム又は全芳香族ポリアミドフィルムからなる基材 (A) の片面又は両面にガラス転移点が 180℃ 以上、350℃ 未満の特性を有する全芳香族ポリイミド又は全芳香族ポリアミドからなる熱接着層 (B) が形成されてなる積層フィルム。

【請求項 2】

ヤング率がいずれも 3 GPa を超える直交する 2 方向がフィルム面内に存在することを特徴とする請求項 1 に記載の積層フィルム。

【請求項 3】

基材 (A) についてヤング率がいずれも 10 GPa を超える直交する 2 方向がフィルム面内に存在することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の積層フィルム。

【請求項 4】

基材 (A) の線熱膨張係数が -12 ppm ~ 12 ppm であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の積層フィルム。

【請求項 5】

基材 (A) の平均厚みが $50 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の積層フィルム。

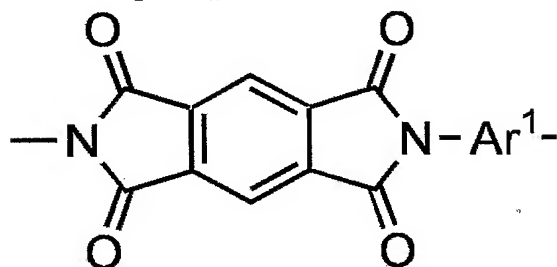
【請求項 6】

基材 (A) が全芳香族ポリイミドフィルムからなることを特徴とする請求項 1 ~ 5 に記載の積層フィルム。

【請求項 7】

基材 (A) が下記式 (I)

【化 1】



... (I)

[Ar¹ は非反応性の置換基を含んでもよい 1, 4-フェニレン基である。]
で表される構成単位からなる全芳香族ポリイミドからなることを特徴とする請求項 6 に記載の積層フィルム。

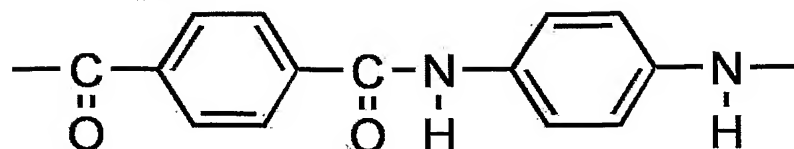
【請求項 8】

基材 (A) が全芳香族ポリアミドフィルムからなることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の積層フィルム。

【請求項 9】

基材 (A) が下記式 (II)

【化 2】



... (II)

で表される構成単位からなる全芳香族ポリアミドからなることを特徴とする請求項 8 に記載の積層フィルム。

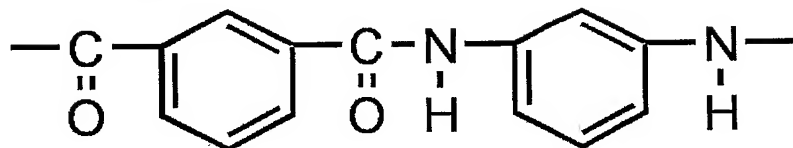
【請求項 10】

基材 (B) が全芳香族ポリアミドからなることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の積層フィルム。

【請求項 11】

基材 (B) が下記式 (III)

【化 3】



・・・ (III)

で表わされる全芳香族ポリアミドからなることを特徴とする請求項 10 に記載の積層フィルム。

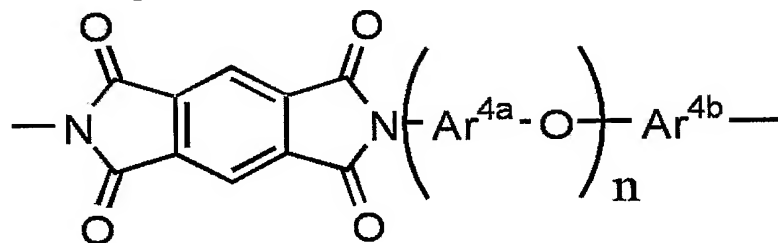
【請求項 12】

基材 (B) が全芳香族ポリイミドであることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の積層フィルム。

【請求項 13】

基材 (B) が下記式 (IV)

【化 4】



・・・ (IV)

[Ar^{4a} および Ar^{4b} はそれぞれ独立に、非反応性の置換基を含んでいてもよい炭素数 6 以上 20 以下の芳香族基である。n は 1 又は 2 の整数である。]

で表わされる全芳香族ポリイミドからなることを特徴とする請求項 12 に記載の積層フィルム。

【請求項 14】

上記式 (II) からなる全芳香族ポリアミドフィルムからなる基材 (A) と上記式 (III) からなる全芳香族ポリアミドからなる熱接着層 (B) との組合せからなることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の積層フィルム。

【請求項 15】

請求項 1～14 のいずれかに記載の積層フィルムシートおよび無機材料とからなる被接着体 (C) とからなる積層体。

【請求項 16】

被接着体 (C) が金属であることを特徴とする請求項 15 に記載の積層体。

【請求項 17】

積層フィルムと被接着体 (C) との線熱膨張係数差が 30 ppm/℃ 以内であることを特徴とする請求項 15 又は請求項 16 のいずれかに記載の積層体。

【書類名】明細書

【発明の名称】積層フィルム

【技術分野】

【0001】

本発明は、全芳香族ポリイミド及び／又は全芳香族ポリアミドとからなる接着性に優れた耐熱性積層フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

芳香族ポリイミドおよび芳香族ポリアミドはその優れた耐熱性や機械物性から幅広く工業的に利用され、特にそのフィルムは電子実装用途をはじめとする薄層電子部品の基材として重要な位置を占めるにいたっている。近年、電子機器の高機能化、高性能化、小型化が進んでおり、それに伴って、用いられる電子部品の更なる小型化、軽量化が求められてきている。そのため、半導体素子パッケージ方法やそれらを実装する配線材料または配線部品も、より高密度、高機能かつ高性能なものが求められるようになってきた。特に、半導体パッケージ、COL及びLOCパッケージ、MCM (Multi Chip Module) 等の高密度実装材料や多層FPC等のプリント配線板材料として好適に用いることのできる、耐熱性、電気信頼性、接着性に優れた材料が求められている。特に、携帯電話等の小型電子機器用途として近年盛んに用いられるようになっている多層FPCでは、従来のエポキシ含浸プリプレグに代わる材料として、ポリイミド系、芳香族ポリアミド系接着性を有する薄膜材料に市場の注目が集まりつつある（非特許文献1および2参照）。

【0003】

例えば、代表的な接着性付与の手段として、可溶性の熱可塑性ポリイミドとエポキシ樹脂とをブレンドする方法、シロキサン変性ポリイミドを用いる方法などが挙げられる（特許文献1及び2参照）。しかしながら、近年電子部品の小型化への強い要請から、より厚さの薄いフィルムが要求され、厚みの減少にともない高い剛性を有することがフィルムの実用上あるいはハンドリング上不可欠の条件となる。また、近年、電子実装用途に使用されるハンダとして、環境への配慮から、近年無鉛ハンダをリフロー温度の高温化が進み、熱接着層も含め耐熱性と寸法安定性を有する薄膜フィルムの要求が高まっている。このような背景から、依然として更なる薄膜化、耐熱性及び高弾性率化が望まれている。

【0004】

また同様の背景から、半導体デバイスの小型化、薄型化などに伴い半導体製造工程において用いられる接着材料としても、注目を集め始めている。シリコン、ガリウムヒ素などの半導体デバイスの製造工程は、大径の半導体ウェハ状態で素子形成等を行う前工程と、ウェハを素子小片（チップ）ごとに分離し、最終製品に仕上げる後工程とに分けられる。

【0005】

前工程では、半導体チップの小型・薄型化方法として、例えば大径の半導体ウェハ状態での素子形成等を行った後に、半導体ウェハを削るなどのバックグラインディング処理を施して、半導体ウェハ自体を薄くすることでチップ全体の薄型化を図っている。この様に半導体ウェハを削る際には、半導体ウェハの削る面と反対側を、接着性シートを介して支持体に接着固定する必要がある。更に、このような薄型化工程の後に、半導体ウェハを支持体に接着固定したまま各種製造工程中の処理を施す必要があり、これらの処理に供する為に、例えば400℃以上といった耐熱性を有する接着性シートが望まれていた。また後工程では、まず、半導体ウェハはチップごとに切断分離（ダイシング）され、この後リードフレーム上へのチップのダイボンディング工程が続く。この間、半導体ウェハはあらかじめ接着性シートに貼着された状態でダイシング、洗浄、乾燥が行なわれ、その後接着性シートの引き延ばし（エキスパンディング）、接着性シートからのチップの引き剥がし（ピックアップ）の各工程が加えられる。半導体ウェハのダイシング工程からピックアップ工程に至るプロセスで用いられる接着性シートに対しては、ダイシング工程から乾燥工程まではチップに対して十分な接着力を維持することが求められ、ピックアップ時にはチップに接着剤が付着しない程度に良好な剥離性を有することが望まれている。

【0006】

これら後工程の要求を満たすために、半導体ウェハ貼着用接着性シートが種々提案されている。例えば、(メタ)アクリル酸エステル共重合体、エポキシ樹脂、光重合性低分子化合物、熱活性型潜在性エポキシ樹脂硬化剤、及び光重合開始剤からなる組成物を用いて形成される粘熱接着層と、基材(A)とからなる粘接着テープ(特許文献3参照)、剥離層が実質的に存在しない表面を有する重合体支持フィルムと導電性接着剤とからなるダイシング用フィルム(特許文献4参照)しかしながら、依然として耐熱性を満足する接着性シートはなく、更に製造される薄葉化半導体チップの厚み精度の観点から極力薄いフィルムが要求され、それに伴うハンドリング性の観点から高い剛性を有する接着性シートが望まれている。

【0007】

一方、他の用途として例えば、各種電池の電池容器などとして、金属に耐腐食性と絶縁性を付与する等の為に、金属と強固に接着可能である耐熱性接着性フィルムの要求が高まっている(特許文献5及び6参照)。しかしながら、近年の燃料電池、リチウム電池、キャパシタなどの開発背景から、依然として、耐熱性に満足できるものではなく、更なる耐熱性の向上が要求されている。また、このような背景と同様に耐熱性、軽量小型化、化学的安定性といった観点から、金属を始めとする種々の材料と安定した接着性を有する耐熱性、化学的安定性、剛性に優れた薄膜材料が航空用途、自動車部品用途、食品用途といった各種分野において望まれている。

【0008】

【特許文献1】特開2000-109645号公報 1頁

【特許文献2】特開2003-292778号公報 1頁

【特許文献3】特開平2-32181号公報 1頁

【特許文献4】特公平3-34853号公報 1頁

【特許文献5】特開2003-340960号公報 1頁

【特許文献6】特開2002-56823号公報 1頁

【非特許文献1】躍進するポリイミドの最新動向II 1頁 住ベテックノリサーチ株式会社発行

【非特許文献2】最新ポリイミド～基礎と応用～ 1頁 株式会社エヌティーエス発行

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

全芳香族ポリイミドおよび全芳香族ポリアミドフィルムは剛性が高いものほど他の材料との接着性に劣るという問題があった。

【0010】

また、従来、熱接着層としてエポキシ系樹脂やアクリル系樹脂が用いられてきたが、これらでは熱接着層自体の耐熱性不足から基材となる全芳香族ポリイミドフィルムおよび全芳香族ポリアミドフィルムの耐熱性を十分に活かしきれないのが実情であった。

【0011】

本発明の目的は、耐熱性および剛性に優れた全芳香族ポリイミドフィルムおよび全芳香族ポリアミドフィルムの長を損なうことなく、効果的に他の素材との接着性を付与した積層フィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明はガラス転移温度が350℃以上の特性を有する全芳香族ポリイミドフィルム又は全芳香族ポリアミドフィルムからなる基材(A)の片面又は両面にガラス転移点180℃以上、350℃未満の特性を有する全芳香族ポリイミド又は全芳香族ポリアミドからなる熱接着層(B)が形成されてなる積層フィルムである。

【0013】

また本発明は、上記積層フィルムが、無機材料からなる被接着体（C）に接着された積層体である。これより耐熱性および接着性、とくに好ましくは寸法安定性に優れた上記積層フィルムを絶縁材として用いた電子基板を提供することができる。

【発明の効果】

【0014】

本発明の積層フィルムは、実装材料を始めとする電子材料用途、半導体装製造工程で用いられる工程部材、電池容器や航空用途、自動車部品用途、食品用途のような様々な分野において耐熱性、接着性に優れた接着性シートとして好適に用いることができる。特に電子材料用途における寸法安定性に優れた絶縁材料として好適に用いることができる。また、シリコン、42合金などの低熱膨張係数の素材との組合せや多層基板などに好適に用いることができる。特に剛性に優れることから従来用いられている絶縁材料より薄くすることが可能であり、ハンドリング性に優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明について詳細を説明する。

まず、本発明の積層フィルムについて説明する。

本発明の積層フィルムは、基材（A）及び基材（A）の片面又は両面に形成される熱接着層（B）から構成される。基材（A）は、ガラス転移温度が350℃以上の特性を有する全芳香族ポリイミドフィルム又は全芳香族ポリアミドフィルムからなる。熱接着層（B）は、ガラス転移点が180℃以上、350℃未満の特性を有する全芳香族ポリイミド及び／又は全芳香族ポリアミドからなる。本発明の積層フィルムは、その弾性率がいずれも3GPaを超える直交する2方向をフィルム面内に有することが好ましい。3GPa以下では、その剛性が不十分となり、各種用途における処理工程通過性に劣る場合がある。この傾向は積層フィルムが薄くなるほど顕著となる。好ましくは、5GPa以上であり、更に好ましくは7GPa以上である。

【0016】

本発明における基材（A）について説明する。

本発明に用いられる基材（A）は、そのガラス転移点が350℃以上の特性を有する全芳香族ポリイミドフィルム又は全芳香族ポリアミドフィルムからなる。ガラス転移点が350℃未満の場合、耐熱性や寸法安定性が不十分となり、例えば、半導体製造工程の加熱処理や実装用途におけるはんだリフロー工程など各種用途における工程通過性が不十分となる。好ましくは355℃以上である。ガラス転移点は動的粘弾性測定より得られた動的貯蔵弾性率 E' 、動的損失弾性率 E'' を用い算出される動的損失正接 $\tan \delta$ の値から算出した。

【0017】

本発明に用いられる基材（A）について、そのヤング率がいずれも10GPaを超える直交する2方向がフィルム面内に存在することが好ましい。ヤング率が10GPa以下の場合、十分な剛性が得られず、ハンドリング性に劣ることがある。その傾向は、基材（A）の厚みが25 μ m以下となる場合、特に顕著となる。ヤング率は、更に好ましくは、12GPa以上、特に好ましくは14GPa以上である。

【0018】

本発明に用いられる基材（A）は、線熱膨張係数が -12 ppm \sim 12ppmであることが好ましい。さらに好ましくは基材（A）の線熱膨張係数は -10 ppm \sim 10ppmである。これより特に電子材料用途における寸法安定性に優れた絶縁材料として好適に用いることができる。

【0019】

本発明に用いられる基材（A）は、平均厚みが50 μ m以下であることが好ましい。50 μ mより厚い場合、基材厚みの増加に伴い積層フィルム全体の厚みも増すため、各種用途における小型化、薄膜化の要求を満足しない場合がある。この様な要求から、基材（A）の厚みは、30 μ m以下がより好ましく、更に好ましくは20 μ m以下であり、15 μ m以下が特

に好ましい。下限は特に限定するものではないが、フィルムの取扱性の観点から、実質的に 0.1μ 程度である。

【0020】

基材 (A) が全芳香族ポリイミドフィルムからなる場合に用いられる全芳香族ポリイミドとは、芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とからなる高分子化合物である。

【0021】

芳香族テトラカルボン酸成分としては、例えばピロメリット酸、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸、2, 3, 5, 6-ピリジントテトラカルボン酸、2, 3, 4, 5-チオフェンテトラカルボン酸、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノントテトラカルボン酸、2, 3', 3, 4'-ベンゾフェノントテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノントテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-p-テルフェニルテトラカルボン酸、2, 2', 3, 3'-p-テルフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-p-テルフェニルテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-ナフタレントテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレントテトラカルボン酸、1, 2, 6, 7-ナフタレントテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレントテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-ナフタレントテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-アントラセンテトラカルボン酸、1, 2, 6, 7-フェナンスレントテトラカルボン酸、1, 2, 7, 8-フェナンスレントテトラカルボン酸、1, 2, 9, 10-フェナンスレントテトラカルボン酸、3, 4, 9, 10-ペリレントテトラカルボン酸、2, 6-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸、2, 7-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-テトラクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-テトラクロロナフタレン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸、ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) エーテル、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) エーテル、ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) メタン、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) メタン、ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) スルホン、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) スルホン、1, 1-ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) エタン、1, 1-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) エタン、2, 2-ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) プロパン、2, 6-ビス (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) ピリジン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) プロパン、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ジメチルシラン等が挙げられる。また、これらの芳香族テトラカルボン酸成分は二種以上を同時に併用することもできる。この中でも、好ましい芳香族テトラカルボン酸成分としては、ピロメリット酸単独からなるか、あるいはピロメリット酸および上記の如きそれと異なる芳香族テトラカルボン酸との組合せからなるものが例示される。より具体的には、全テトラカルボン酸成分に基づき、ピロメリット酸二無水物が50~100モル%であることが好ましい。ピロメリット酸二無水物50モル%以上とすることで、詳細は後述するが、全芳香族ポリイミド中のイミド基濃度を高めることができ、接着性を良好なものとすることができる。好ましくはピロメリット酸二無水物が70~100モル%であり、更に好ましくは90~100モル%であり、ピロメリット酸二無水物単独で用いることが特に好ましい。

【0022】

芳香族ジアミン成分としては、例えば1, 4-フェニレンジアミン、1, 3-フェニレンジアミン、1, 4-ジアミノナフタレン、1, 5-ジアミノナフタレン、1, 8-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン、2, 7-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノアントラセン、2, 7-ジアミノアントラセン、1, 8-ジアミノアントラセン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 5-ジアミノ (m-キシレン)、2, 5-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノピリジン、3, 5-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノトル

エンベンジジン、3, 3'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジクロロベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、2, 2'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラエチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルメタン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 6-ビス(3-アミノフェノキシ)ピリジン、1, 4-ビス(3-アミノフェニルスルホニル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニルスルホニル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェニルチオエーテル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニルチオエーテル)ベンゼン、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、ビス(4-アミノフェニル)アミンビス(4-アミノフェニル)-N-メチルアミンビス(4-アミノフェニル)-N-フェニルアミンビス(4-アミノフェニル)ホスフィンオキシド、1, 1-ビス(3-アミノフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)エタン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3, 5-ジブromo-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン等およびそれらのハロゲン原子あるいはアルキル基による芳香核置換体が挙げられる。上記の芳香族ジアミン成分は二種以上を同時に併用することもできる。また、好ましい芳香族ジアミン成分としては、1, 4-フェニレンジアミン、1, 3-フェニレンジアミン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルおよび1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルが例示される。更に好ましい芳香族ジアミン成分としては、全ジアミン成分に基づき、1, 4-フェニレンジアミンが40~100モル%であることが好ましい。1, 4-フェニレンジアミン以外の他の芳香族ジアミン成分としては、1, 3-フェニレンジアミン、3, 4'-ジアミノジフェニルエー

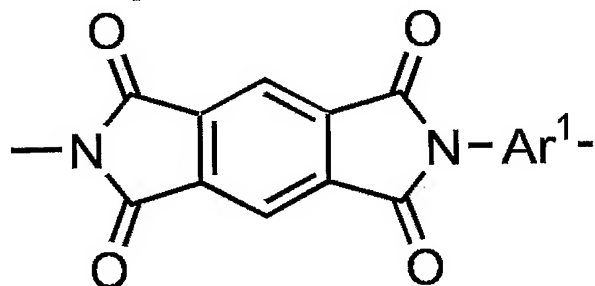
テルおよび 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、1, 3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼンが好ましい。これらの中でも、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテルが特に好ましい。

【 0 0 2 3 】

従って、実質的に好ましい基材（A）として用いられる全芳香族ポリイミドは下記式（I）

【 0 0 2 4 】

【化 1】

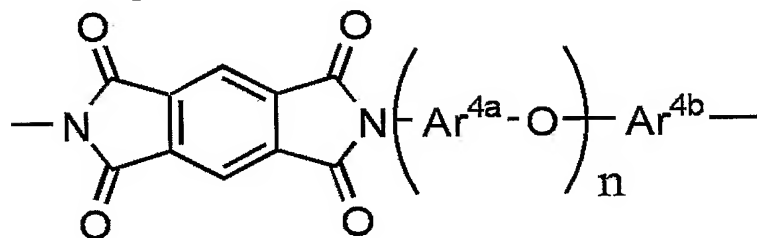


• • • (I)

〔A r¹ は非反応性の置換基を含んでもよい 1, 4-フェニレン基である。〕
 で表される構成単位からなる全芳香族ポリイミド、または上記式 (I) で表わされる構成
 単位 40 モル% 以上 100 モル% 未満および下記式 (IV)

【0 0 2 5】

【化2】



• • • (IV)

[Ar^{4a} および Ar^{4b} はそれぞれ独立に、非反応性の置換基を含んでもよい炭素数6以上20以下の芳香族基である。nは1又は2の整数である。]

で表わされる構成単位 0 モル%を超え、60 モル%以下の範囲からなる全芳香族ポリイミドが挙げられる。

【 0 0 2 6 】

上記式 (I) 中の Ar^1 は非反応性の置換基を含んでいてもよい 1, 4-フェニレン基である。ここにおける非反応性の置換基とは、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、シクロヘキシル基などのアルキル基、フェニル基、ナフチル基などの芳香族基、クロロ基、フルオロ基、ブロモ基などのハロゲン基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基などのアルコキシ基、ニトロ基等が例示される。従って、 Ar^1 は例えば 2-クロロ-1, 4-フェニレン基、2-ブロモ-1, 4-フェニレン基、2-メチル-1, 4-フェニレン基、2-エチル-1, 4-フェニレン基、2-シクロヘキシル-1, 4-フェニレン基、2-フェニル-1, 4-フェニレン基、2-ニトロ-1, 4-フェニレン基、2-メトキシ-1, 4-フェニレン基、2, 5-ジクロロ-1, 4-フェニレン基、2, 6-ジクロロ-1, 4-フェニレン基、2, 5-ジブロモ-1, 4-フェニレン基、2, 6-ジブロモ-1, 4-フェニレン基、2, クロロ-5-ブロモ-1, 4-フェニレン基、2, クロロ-5-フルオロ-1, 4-フェニレン基、2, 5-ジメチル-1, 4-フェニレン基、2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン基、2, 5-ジシクロヘキシル-1, 4-フ

フェニレン基、2, 5-ジフェニル-1, 4-フェニレン基、2, 5-ジニトロ-1, 4-フェニレン基、2, 5-ジメトキシ-1, 4-フェニレン基、2, 3, 5-トリクロロ-1, 4-フェニレン基、2, 3, 5-トリフルオロ-1, 4-フェニレン基、2, 3, 5-トリメチル-1, 4-フェニレン基、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-1, 4-フェニレン基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-1, 4-フェニレン基、2, 3, 5, 6-テトラブロモ-1, 4-フェニレン基、2, 3, 5, 6-テトラメチル-1, 4-フェニレン基、2, 3, 5, 6-テトラエチル-1, 4-フェニレン基、などが挙げられる。この中でも、1, 4-フェニレン基が特に好ましい。

【0027】

上記式 (IV) 中の Ar^{4a} および Ar^{4b} はそれぞれ独立に、非反応性の置換基を含んでもよい炭素数6以上20以下の芳香族基である。ここにおける非反応性の置換基とは、上記式 (I) 中の Ar^1 において説明されている非反応性の置換基と同じものを例示できる。従って、 Ar^{4a} および Ar^{4b} はそれぞれ、1, 4-フェニレン基、2-クロロ-1, 4-フェニレン基、2-ブロモ-1, 4-フェニレン基、2-メチル-1, 4-フェニレン基、2-エチル-1, 4-フェニレン基、2-シクロヘキシル-1, 4-フェニレン基、2-フェニル-1, 4-フェニレン基、2-ニトロ-1, 4-フェニレン基、2-メトキシ-1, 4-フェニレン基、2, 5-ジクロロ-1, 4-フェニレン基、2, 6-ジクロロ-1, 4-フェニレン基、2, 5-ジブロモ-1, 4-フェニレン基、2, 6-ジブロモ-1, 4-フェニレン基、2, クロロ-5-ブロモ-1, 4-フェニレン基、2, クロロ-5-フルオロ-1, 4-フェニレン基、2, 5-ジメチル-1, 4-フェニレン基、2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン基、2, 5-ジシクロヘキシル-1, 4-フェニレン基、2, 5-ジフェニル-1, 4-フェニレン基、2, 5-ジニトロ-1, 4-フェニレン基、2, 5-ジメトキシ-1, 4-フェニレン基、2, 3, 5-トリクロロ-1, 4-フェニレン基、2, 3, 5-トリフルオロ-1, 4-フェニレン基、2, 3, 5-トリメチル-1, 4-フェニレン基、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-1, 4-フェニレン基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-1, 4-フェニレン基、2, 3, 5, 6-テトラブロモ-1, 4-フェニレン基、2, 3, 5, 6-テトラメチル-1, 4-フェニレン基、2, 3, 5, 6-テトラエチル-1, 4-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、5-クロロ-1, 3-フェニレン基、5-ブロモ-1, 3-フェニレン基、5-メチル-1, 3-フェニレン基、5-エチル-1, 3-フェニレン基、5-シクロヘキシル-1, 3-フェニレン基、5-フェニル-1, 3-フェニレン基、5-ニトロ-1, 3-フェニレン基、5-メトキシ-1, 3-フェニレン基、2, 5-ジクロロ-1, 3-フェニレン基、2, 5-ジブロモ-1, 3-フェニレン基、2, 5-ジブロモ-1, 3-フェニレン基、2, クロロ-5-ブロモ-1, 3-フェニレン基、2, クロロ-5-フルオロ-1, 3-フェニレン基、2, 5-ジメチル-1, 3-フェニレン基、2, 5-ジメチル-1, 3-フェニレン基、2, 5-ジシクロヘキシル-1, 3-フェニレン基、2, 5-ジフェニル-1, 3-フェニレン基、2, 5-ジニトロ-1, 3-フェニレン基、2, 5-ジメトキシ-1, 3-フェニレン基、2, 4, 6-トリクロロ-1, 3-フェニレン基、2, 4, 6-トリフルオロ-1, 3-フェニレン基、2, 4, 6-トリメチル-1, 3-フェニレン基、1, 6-ビフェニレン基、2, 6-ナフチレン基などが挙げられる。この中でも1, 4-フェニレン基、1, 3-フェニレン基が好ましい例として挙げられる。また、上記式 (IV) 中の n は1又は2の整数である。 n が2である場合、実質的に Ar^{4a} が式 (VI) 中に2個存在することになるが、この2つの Ar^{4a} は、それぞれ独立に異なる構造であっても、同じ構造であっても構わない。特に好ましくは n が1である。

【0028】

また、基材 (A) として用いられる全芳香族ポリイミドフィルムの製造方法としては、特に限定されるものではなく、従来公知の何れの製造方法を用いても構わない。例えば、芳香族テトラカルボン酸成分の原料としては、芳香族テトラカルボン酸二無水物や芳香族テトラカルボン酸成分の一部又は全部がジカルボン酸ハロゲン化物ジカルボン酸アルキルエステル誘導体であっても構わない。芳香族テトラカルボン酸二無水物を用いることが好

ましい。芳香族ジアミン成分の原料としては、芳香族ジアミンの他、芳香族ジアミンのアミド酸形成性誘導体でもよい。例えば芳香族ジアミン成分のアミノ基の一部又は全てがトリアルキルシリル化されていてもよく、酢酸の如く脂肪族酸によりアミド化されていても良い。この中でも、実質的に芳香族ジアミンを用いることが好ましい。

【0029】

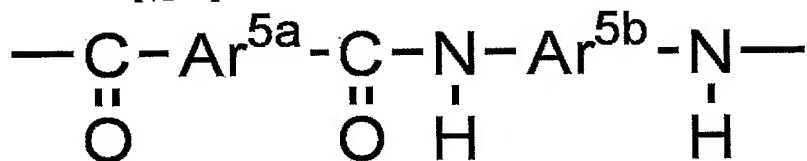
これらの原料を例えば、N-メチル-2-ピロリドンやジメチルアセトアミド、ジメチルイミダゾリジノンの如く有機極性溶媒中にて、例えば-30℃～120℃程度の温度で重合反応せしめて、前駆体であるポリアミック酸又はポリアミック酸誘導体の有機極性溶媒溶液を得、該溶液を支持体などにキャストし、次いで例えば80～400℃程度で乾燥し、更に、最高温度が250～600℃の熱処理を施しイミド化反応せしめ、全芳香族ポリイミドフィルムを得たり、例えば、ジシクロヘキシルカルボジイミドや、無水酢酸のような脂肪族酸無水物とピリジンの如く有機窒素化合物との組合せを用いて化学的に脱水環化反応せしめて、膨潤ゲルフィルムを得て、該ゲルフィルムを任意に延伸した後、定長乾燥・熱処理を施し、全芳香族ポリイミドフィルムを得る方法などが例示される（特開2002-179810号公報）。特に化学脱水反応により得られるゲルフィルムを延伸して製造する方法は、その延伸条件により任意に線熱膨張係数やヤング率を制御することが可能であり、このような用途において、特に好ましい製造方法といえる。

【0030】

基材(A)が全芳香族ポリイミドフィルムからなる場合に用いられる全芳香族ポリイミドとは、芳香族ジカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とからなる高分子化合物である。更に具体的には下記式(V)

【0031】

【化3】



・・・(V)

[Ar^{5a}及びAr^{5b}はそれぞれ、独立に非反応性の置換基を有していてもよい炭素数6～20の芳香族基である]

で表される構成単位からなり、上記式(V)中のAr^{5a}を含む芳香族ジカルボン酸成分と上記式(V)中のAr^{5b}を含む芳香族ジアミン成分とからなる全芳香族ポリイミドであることが好ましい。上記式(V)中のAr^{5a}及びAr^{5b}はそれぞれ独立に非反応性の置換基を有していてもよい炭素数6～20の芳香族基である。また、上記式(V)中のAr^{5a}及びAr^{5b}が含んでいてもよい非反応性の置換基とは、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、シクロヘキシル基などのアルキル基、フェニル基、ナフチル基などの芳香族基、クロロ基、フルオロ基、プロモ基などのハロゲン基、ニトロ基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基等が例示される。

【0032】

Ar^{5a}を含む芳香族ジカルボン酸成分としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、1,4-ジカルボキシナフタレン、1,5-ジカルボキシナフタレン、1,8-ジカルボキシナフタレン、2,6-ジカルボキシナフタレン、2,7-ジカルボキシナフタレン、2,6-ジカルボキシアントラセン、2,7-ジカルボキシアントラセン、1,8-ジカルボキシアントラセン、2,4-ジカルボキシトルエン、2,5-ジカルボキシ(m-キシレン)、3,3'-ジカルボキシビフェニル、2,2'-ジカルボキシベンゾフェノン、4,4'-ジカルボキシベンゾフェノン、3,3'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、3,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、3,3'-ジカルボキシジフェニルメタン、4,4'-ジカルボキシジフェニル

メタン、4, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン、3, 4'-ジカルボキシジフェニル
スルホン、4, 4'-ジカルボキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジカルボキシジフェ
ニルスルフィド、3, 4'-ジカルボキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジカルボキ
シジフェニルスルフィド、4, 4'-ジカルボキシジフェニルチオエーテル、4, 4'-
ジカルボキシ3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジカル
ボキシ3, 3', 5, 5'-テトラエチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジカルボキシ
3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルメタン、1, 3-ビス(3-カルボキシフ
ェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビ
ス(3-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-カルボキシフェノキシ)
ベンゼン、2, 6-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ピリジン、1, 4-ビス(3-カ
ルボキシフェニルスルホニル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-カルボキシフェニルスルホ
ニル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-カルボキシフェニルチオエーテル)ベンゼン、1,
4-ビス(4-カルボキシフェニルチオエーテル)ベンゼン、4, 4'-ビス(3-カル
ボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)
ジフェニルスルホン、ビス(4-カルボキシフェニル)アミンビス(4-カルボキシフェ
ニル)-N-メチルアミンビス(4-カルボキシフェニル)-N-フェニルアミンビス(4
-カルボキシフェニル)ホスフィンオキシド、1, 1-ビス(3-カルボキシフェニル)
エタン、1, 1-ビス(4-カルボキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(3-カルボ
キシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、2, 2-
ビス(4-カルボキシ3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、4, 4'-ビス(4-カル
ボキシフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-カルボキシフェノキシ)フェニル]ス
ルホン、ビス[4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-
カルボキシフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-カルボキシフェノキシ
)フェニル]メタン、ビス[3-メチル-4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]
メタン、ビス[3-クロロ-4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]メタン、ビス
[3, 5-ジメチル-4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1-ビ
ス[4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3-メチル-
4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3-クロロ-4-
(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3, 5-ジメチル-4-
(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]エタン、2, 2-ビス[4-(4-カルボキ
シフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-カルボキシ
フェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-クロロ-4-(4-カルボキシフ
ェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-カルボキ
シフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-カルボキシフェノキシ)
フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-カルボキシフェノキシ)フェ
ニル]ブタン、2, 2-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-カルボキシフェノキシ)フ
ェニル]ブタン、2, 2-ビス[3, 5-ジブromo-4-(4-カルボキシフェノキシ)
フェニル]ブタン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(4-カル
ボキシフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス[3
-メチル-4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン等およびそれらのハ
ロゲン原子あるいはアルキル基による芳香核置換体が挙げられる。上記の芳香族ジカルボ
ン酸成分は二種以上を同時に併用することもできる。また、好ましい芳香族ジカルボン酸
成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸が例示される。これらの中でも、力学特性と
耐熱性の観点からテレフタル酸が特に好ましい。

【0033】

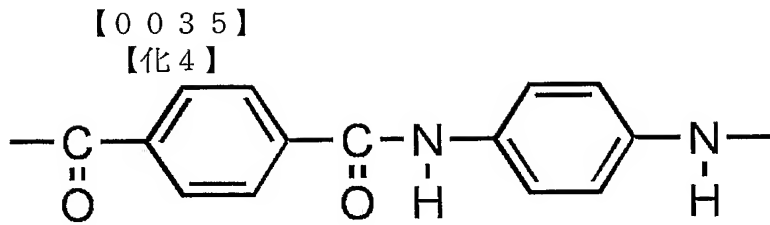
Ar^{5b}を含む芳香族ジアミン成分としては、例えば1, 4-フェニレンジアミン、1
, 3-フェニレンジアミン、1, 4-ジアミノナフタレン、1, 5-ジアミノナフタレン
、1, 8-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン、2, 7-ジアミノナフタ
レン、2, 6-ジアミノアントラセン、2, 7-ジアミノアントラセン、1, 8-ジアミ
ノアントラセン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 5-ジアミノ(m-キシレン)、2,

5-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノピリジン、3, 5-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノトルエンベンジジン、3, 3'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラエチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルメタン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 6-ビス(3-アミノフェノキシ)ピリジン、1, 4-ビス(3-アミノフェニルスルホニル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニルスルホニル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェニルチオエーテル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニルチオエーテル)ベンゼン、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、ビス(4-アミノフェニル)アミンビス(4-アミノフェニル)-N-メチルアミンビス(4-アミノフェニル)-N-フェニルアミンビス(4-アミノフェニル)ホスフィンオキシド、1, 1-ビス(3-アミノフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)エタン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3, 5-ジブromo-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン等およびそれらのハロゲン原子あるいはアルキル基による芳香核置換体が挙げられる。上記の芳香族ジアミン成分は二種以上を同時に併用することもできる。また、好ましい芳香族ジアミン成分としては、1, 4-フェニレンジアミン、1, 3-フェニレンジアミン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルおよび1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンが例示される。これらの中でも、機械特性と耐熱性の観点から1, 4-フェニレンジアミンが特に好ましい。

【0034】

従って、特に好ましく、基材(A)に用いられる全芳香族ポリアミドは、下記式(II)

出証特2005-3006367



・・・(II)

で表わされる構成単位単独からなる全芳香族ポリアミドである。

【0036】

また、本発明における全芳香族ポリアミド及び全芳香族ポリアミドフィルム製造方法は特に限定されるものではなく、従来公知の何れの製造方法を用いても構わない。例えば、全芳香族ポリアミドの重合方法としては、芳香族ジカルボン酸クロリドと芳香族ジアミンとをN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドのごとく有機極性溶媒中で反応せしめる方法や、同様の原料をテトラヒドロフランなどの有機溶媒と水などの貧溶媒を用いて界面重合する方法などが挙げられる。この際、界面重合において水酸化ナトリウム水溶液のごとくアルカリを重合促進剤として用いる方法も例示される。全芳香族ポリアミドフィルムを製造する場合、重合後のポリマー溶液をそのまま用いてもよいし、一旦、ポリマーを単離後、溶剤に再溶解したものを用いてもよい。溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等の有機極性溶媒が好ましい。また、溶解性の低い全芳香族ポリアミドの場合、濃硫酸、濃硝酸、ポリりん酸等の強酸性溶媒を用いる方法が好ましい例として挙げられる。前記芳香族ポリアミド溶液には、所望により、溶解助剤として無機塩例えば塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化リチウム、硝酸リチウムなどを添加する方法も例示される。溶液中のポリマー濃度は1～60重量%程度さらには3～40重量%であることが好ましい例として挙げることができる。このような溶液を用いて、湿式製膜、乾式製膜によりフィルムを得ることができる。

【0037】

また、本発明の積層フィルムを構成する基材(A)の表面は熱接着層(B)との安定した接着力を得るなどの目的で、コロナ処理、プラズマ処理、サンドブラスト処理等の各種表面処理並びに硝酸などの酸処理、水酸化カリウムのようなアルカリ処理、シランカップリング剤処理など各種表面改質剤による処理を行っても良い。

【0038】

本発明の積層フィルムを構成する熱接着層(B)は、上記の基材(A)の片面又は両面に積層して構成される。両面に熱接着層(B)を構成する場合、それぞれの熱接着層は、その目的、被接着体に応じて、以下に示す範囲内で適宜、独立に厚み、成分などを設定する事が可能である。したがって、両面に熱接着層(B)を構成する場合、以下に示す範囲内であれば、厚み方向の積層構造及び構成は、対称積層構造であっても、非対称積層構造であってもよい。

【0039】

該熱接着層(B)は180℃以上、350℃未満のガラス転移点を有する全芳香族ポリイミド及び／又は全芳香族ポリアミドからなる。ガラス転移点が180℃未満の場合、耐熱性が不十分となり、350℃以上の場合、被接着体(C)との接着に高温を要したり、接着性が劣る場合がある。好ましくは、200～345℃の範囲であり、更に好ましくは220～340℃の範囲である。

【0040】

熱接着層(B)として用いられる全芳香族ポリイミド及び／又は全芳香族ポリアミドの構成成分としては基材(A)に用いられるものと同じ構成成分のものが例示される。ただし、接着性という観点から上記の如くガラス転移点を満足する必要がある、実質的に好ましい全芳香族ポリイミド及び／又は全芳香族ポリアミドは、構成成分の組合せや組成比の

点などで若干、異なってくる。

【0041】

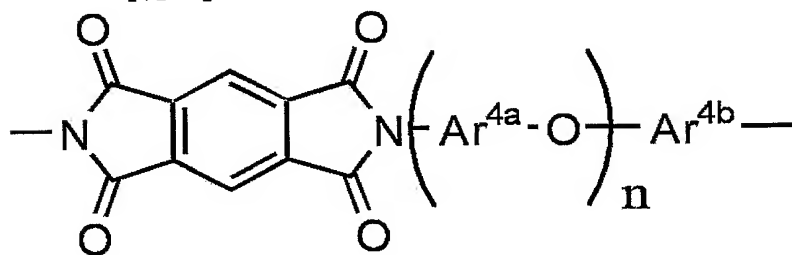
熱接着層 (B) が全芳香族ポリイミドからなる場合、好ましい芳香族テトラカルボン酸成分としては、化学的安定性、耐熱性の観点から、ピロメリット酸単独からなるか、あるいはピロメリット酸および上記の如きそれと異なる芳香族テトラカルボン酸との組合せからなるものが例示される。より具体的には、全テトラカルボン酸成分に基づき、ピロメリット酸二無水物が50～100モル%であることが好ましい。ピロメリット酸二無水物50モル%以上とすることで、全芳香族ポリイミド中のイミド基濃度を高めることができ、接着性を良好なものとすることができる。好ましくはピロメリット酸二無水物が70～100モル%であり、更に好ましくは90～100モル%であり、ピロメリット酸二無水物単独で用いることが特に好ましい。一方、好ましい芳香族ジアミン成分としては、1,4-フェニレンジアミン、1,3-フェニレンジアミン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテルおよび1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルが例示される。より好ましくは主として、少なくとも3,4'-ジアミノジフェニルエーテルおよび1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルが例示される。特に好ましい芳香族ジアミン成分としては、全ジアミン成分に基づき、少なくとも3,4'-ジアミノジフェニルエーテルおよび1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルのいずれかを1種以上が、70～100モル%であることが好ましい。3,4'-ジアミノジフェニルエーテルおよび1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル以外の他の芳香族ジアミン成分としては、1,4-フェニレンジアミン、1,3-フェニレンジアミンが好ましい。更に、これらの中でも3,4'-ジアミノジフェニルエーテル単独か、それ以外の他の芳香族ジアミン成分との併用が好ましく、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル単独で用いることが特に好ましい。

【0042】

従って、実質的に特に好ましい熱接着層 (B) として用いられる全芳香族ポリイミドは下記式 (IV)

【0043】

【化5】

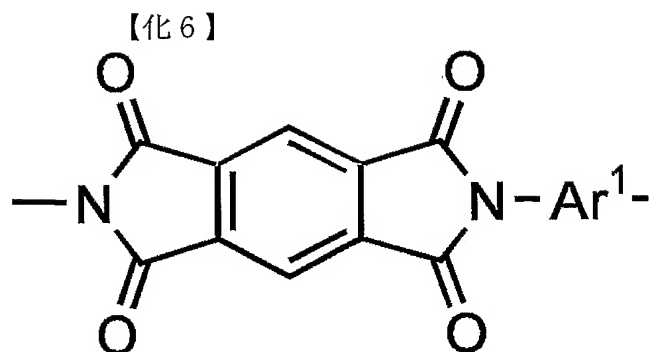


... (IV)

[Ar^{4a} および Ar^{4b} はそれぞれ独立に、非反応性の置換基を含んでもよい炭素数6以上20以下の芳香族基である。nは1又は2の整数である。]

で表される構成単位からなる全芳香族ポリイミド、または上記式 (IV) で表わされる構成単位70モル%以上100モル%未満および下記式 (I)

【0044】



... (I)

[Ar¹ は非反応性の置換基を含んでもよい1, 4-フェニレン基である。]
 で表わされる構成単位0モル%を超え、70モル%以下の範囲からなる全芳香族ポリイミドが挙げられる。また、上記式 (IV) 中のAr^{4a}、Ar^{4b} およびn、並びに上記式 (I) 中のAr¹ は、基本的に基材 (A) の説明において詳述したものと同一である。

【0045】

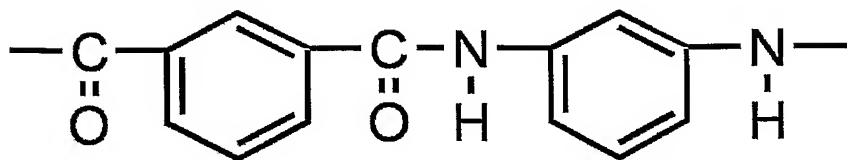
熱接着層 (B) が全芳香族ポリアミドからなる場合、前述の式 (V) で示されるAr^{5a}を含む芳香族ジカルボン酸成分とAr^{5b}を含む芳香族ジアミン成分とからなる全芳香族ポリアミドにおいて、好ましい芳香族ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸が例示される。これらの中でも、機械特性と耐熱性の観点からイソフタル酸が特に好ましい。一方、Ar^{5b}を含む芳香族ジアミン成分としては、1, 4-フェニレンジアミン、1, 3-フェニレンジアミン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルおよび1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼンが例示される。更に好ましくは、機械特性と耐熱性の観点から1, 3-フェニレンジアミン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルおよび1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼンである。この中でも1, 3-フェニレンジアミン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルが特に好ましい。

【0046】

従って、特に好ましく熱接着層 (B) に用いられる全芳香族ポリアミドとして、テレフタル酸及び／またはイソフタル酸からなる芳香族ジカルボン酸成分と1, 4-フェニレンジアミン、1, 3-フェニレンジアミン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルおよび1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼンのうち少なくとも1種以上からなる芳香族ジアミン成分とからなる全芳香族ポリアミドが例示される。更に、好ましい全芳香族ポリアミドとしては、少なくとも下記式 (III)

【0047】

【化7】

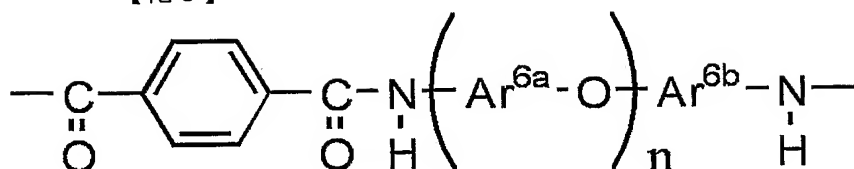


... (III)

で表わされる全芳香族ポリアミド及び下記式 (VI)

【0048】

【化 8】



... (VI)

[Ar^{6a} および Ar^{6b} はそれぞれ独立に、非反応性の置換基を含んでいてもよい炭素数 6 以上 20 以下の芳香族基である。n は 1 又は 2 の整数である。]

のいずれか 1 種以上からなる全芳香族ポリアミドが好ましく、更には上記式 (III) 又は上記式 (VI) 単独からなる全芳香族ポリアミドが好ましい。ここで、上記式 (VI) 中の Ar^{6a} および Ar^{6b} はそれぞれ独立であり、基本的には、前述の上記式 (IV) 中の Ar^{4a} および Ar^{4b} と同じものを例示できる。したがって、1, 4-フェニレン基及び/又は 1, 3-フェニレン基が好ましい例として挙げられる。n は 1 又は 2 の整数である。n が 2 である場合、実質的に Ar^{6a} が式 (VI) 中に 2 個存在することになるが、この 2 つの Ar^{6a} は、それぞれ独立に異なる構造であっても、同じ構造であっても構わない。特に好ましくは n が 1 である。

【0049】

また、本発明における熱接着層 (B) の製造方法は特に限定されるものではなく、従来公知の何れの製造方法を用いても構わない。

【0050】

全芳香族ポリアミドからなる熱接着層 (B) を製造する場合、例えば、基材 (A) に用いられる全芳香族ポリアミドの製造方法の説明において記載されている全芳香族ポリアミドの前駆体であるポリアミック酸又はポリアミック酸誘導体の有機極性溶媒溶液を基材 (A) にキャスト (流延とも言う) し、乾燥又は、乾燥及び熱イミド化せしめることにより熱接着層 (B) を形成する方法が挙げられる。ポリアミック酸又はポリアミック酸誘導体の有機極性溶媒溶液中に適宜イミド化助剤として、無水酢酸の如く脱水剤やピリジンの如く有機塩基触媒を添加して用いることもできる。キャストの方法としては、ダイ押し出しによる方法、アプリケーションを用いた方法、コーターを用いた方法などが挙げられる。なお、キャストする際のポリマー溶液の温度については特に制限がなく、ポリマー溶液の粘度が 30~20,000 Poise の間となるようになるように選択するのが好ましい。より好ましくは、50~2,000 Poise が例示される。溶媒を飛散させる乾燥方法としては、熱風加熱、真空加熱、赤外線加熱、マイクロ波加熱による乾燥が挙げられるが、熱風による加熱乾燥が好ましい。この時の乾燥温度は、30℃~650℃であり、より好ましくは 40℃~600℃であり、さらに好ましくは 70℃~550℃である。また他の方法として、予め前述の基材 (A) 同様に製造された全芳香族ポリアミドフィルムを熱ロール、熱プレス機などによりラミネートする方法が挙げられる。

【0051】

全芳香族ポリアミドからなる熱接着層 (B) を製造する場合、重合後のポリマー溶液をそのまま用いてもよいし、一旦、ポリマーを単離後、溶剤に再溶解したものを用いてもよい。溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等の有機極性溶媒が好ましいが、濃硫酸、濃硝酸、ポリリン酸等の強酸性溶媒を用いても構わない。前記芳香族ポリアミド溶液には、所望により、溶解助剤として無機塩例えば塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化リチウム、硝酸リチウムなどを添加することができる。溶液中のポリマー濃度は 1~60 重量%程度さらには 3~40 重量%であることが好ましい。上記のようにして調製されたポリマー溶液を全芳香族ポリアミドフィルムからなる基材 (A) にキャスト (流延とも言う) し、乾燥により溶媒を飛散させる。キャストの方法としては、ダイ押し出しによる方法、アプリケーションを用いた方法、コーターを用いた方法などが挙げられる。なお、キャストする際のポリマー

溶液の温度については特に制限がなく、ポリマー溶液の粘度が 3 0 ~ 2 0 , 0 0 0 P o i s e の間となるようになるように選択するのが好ましい。より好ましくは、5 0 ~ 2 , 0 0 0 P o i s e が例示される。

【0 0 5 2】

溶媒を飛散させる乾燥方法としては、熱風加熱、真空加熱、赤外線加熱、マイクロ波加熱による乾燥が挙げられるが、熱風による加熱乾燥が好ましい。この時の乾燥温度は、3 0 °C ~ 5 0 0 °C であり、より好ましくは 4 0 °C ~ 4 5 0 °C であり、さらに好ましくは 7 0 °C ~ 4 0 0 °C である。また他の方法として、予め前述の基材 (A) 同様に製造された全芳香族ポリイミドフィルムを熱ロール、熱プレス機などによりラミネートする方法が挙げられる。

【0 0 5 3】

また、本発明における熱接着層 (B) の厚さは 0 . 1 μ m ~ 5 0 μ m の範囲であることが好ましい。0 . 1 μ m 未満の場合、被接着体 (C) との接着精度がとれず、圧着装置の接触面の平面性・平滑性の精度が要求され、平面性・平滑性の制御が不十分となり、接着斑が発生するケースが多くなる。また 5 0 μ m より大きい場合、無機材料からなる被接着体 (C) と接着せしめる際に熱が伝わりにくく、温度を伝えるまでに時間がかかり生産性が低下したり、積層フィルム全体の厚みが厚くなり、各種用途における小型化、薄膜化の要求に満足しない場合がある。従って、先述の基材 (A) の好ましい厚みを考慮し、積層フィルム全体の厚さは実質的に 1 ~ 1 5 0 μ m の範囲であることが好ましい。より好ましくは 1 ~ 1 0 0 μ m の範囲であり、更に好ましくは 1 ~ 5 0 μ m の範囲であり、2 ~ 2 5 μ m の範囲が特に好ましい。

【0 0 5 4】

また、熱接着層 (B) は積層フィルムの形状や被接着体 (C) の形状、積層フィルムの使用目的・方法に応じて任意の積層形態を取ることができる。具体的には、熱接着層 (B) 自体が緻密な塗膜として形成されていてもよく、接着力を制御する目的で例えば、ガラス、カーボン、酸化チタン、タルク、発泡性粒子、チタン酸バリウム、など無機塩類、金属、ガラスなどの粒状物、短繊維状物、ウイスキーなどを本来の特性を損なわない範囲で添加しても構わない。例えば、4 0 v o l % 以下の範囲で加えても構わない。また、熱接着層 (B) がその接着精度を高めたり、接着力を制御する目的で多孔質であっても構わない。多孔質である場合、多孔としては連続多孔でも独立多孔でもよく、空隙率が例えば 8 0 % までが好適に用いることができる。多孔質の熱接着層 (B) の製造方法の例としては、例えば P C T / J P 0 3 / 1 1 7 2 9 に開示される多孔質の全芳香族ポリアミドの製造方法を好適に用いることができる。

【0 0 5 5】

更に、熱接着層 (B) は必ずしも基材 (A) の全面に存在する必要はなく、積層フィルムの形状や被接着体 (C) の形状、積層フィルムの使用目的・方法に応じて任意の積層形態を取ることができる。例えば、テープ状の積層フィルムの中央部分のみ熱接着層 (B) を有していたり、両端部のみ熱接着層 (B) を有していたり、格子状に熱接着層 (B) が存在したりしてもよい。ディスク状の形態の積層フィルムの外周部、中央部又は、放射状に部分的に熱接着層 (B) を有していたりという形態をとることができる。特に限定するものではないが、例えば、基材 (A) の接着剤存在面の面積に対して、1 0 % 以上の面積に熱接着層が存在していれば、大抵の場合好適に適用できる。

【0 0 5 6】

本発明の積層フィルムの形状は、テープ状、ラベル状などあらゆる形状をとることができる。

【0 0 5 7】

本発明の積層フィルムから、熱接着層 (B) にさらに被接着体 (C) が接着されて構成される積層体を好ましく得ることができる。該積層体を構成する被接着体 (C) はいかなるものを用いることもできる。被接着体 (C) としては積層フィルムの両面にそれぞれ独立の被接着体 (C) が接着されていてもよく、片面のみ被接着体 (C) が接着されていて

もよい。すなわち基材 (A) の片面に熱接着層 (B) が存在し、熱接着層 (B) に被接着体 (C) が付いた積層体や、構成基材 (A) の両面に熱接着層 (B) が存在し、その熱接着層 (B) それぞれに被接着体 (C) が付くという構成が挙げられる。このとき両側の被接着体 (C) は同じでも異なっても良い。例えば積層フィルムの片面に金属箔を被接着体 (C) として用い、反対の面には全芳香族ポリイミドフィルムを被接着体 (C) として用いた、厚み方向に非対称の積層体も挙げられる。

【0058】

被接着体 (C) は特に限定されるものでなく、有機材料、無機材料を問わず用いる事が出来る。有機材料としては、ポリイミド、ポリエステル、ナイロン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、全芳香族ポリアミド、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリエーテルケトン、ポリスルホン、ポリフェニレンエーテル、BTレジン、ポリベンゾイミダゾールなどの種々の高分子材料が挙げられる。

【0059】

また、無機材料としては、例えば、アルミニウム、鉄、シリコン、ゲルマニウム、42合金を始めとする鉄／ニッケル合金、ステンレス類、真鍮などの金属および合金、チタン酸バリウム、チタン酸カリウム、窒化チタン、窒化アルミニウム、窒化ホウ素などの窒化合物、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、三菱ガス化学製のセラジン（登録商標）などのセラミック、またガラス、カーボンなどが挙げられるが、好ましくはシリコン、ゲルマニウムなどの半導体金属であり、シリコンウェハがより好ましく挙げられる。従って、例えば、いわゆるブリブリグより製造されるカーボン／エポキシ複合体からなる板や、焼結による多孔質セラミックスなどのエポキシなどとの複合体なども無機材料からなる被接着体に含まれる。

【0060】

また積層フィルムと被接着体 (C) との線熱膨張係数差が $30 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以内であることが好ましい。さらに好ましくは線熱膨張係数差が 25 ppm であり、 20 ppm 以下がとくに好ましい。これより特に電子材料用途における寸法安定性に優れた絶縁材料として好適に用いることができる。

【0061】

この被接着体 (C) の厚さは特に限定されるものではなく、用途、目的に応じた厚さでよいが、 $1 \mu\text{m} \sim 5000 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。 $1 \mu\text{m}$ 未満の場合、接着性シートとの接着の際に、圧着装置の精度が要求され、接着面を斑なく均質に接着することが困難となる場合がある。また、圧着するに十分な機械的強度が得られずに、圧着時に破壊したりする場合がある。また $5000 \mu\text{m}$ 以上の場合、接着性シートと接着せしめる際に熱が伝わりにくく、温度を伝えるまでに時間がかかり生産性が低下する場合がある。また、本発明の積層体を製造する方法は特に限定されるものではないが、上記の積層フィルムと被接着体 (C) を室温、場合によっては加熱、加圧しながら貼り合わせる。貼り合わせる方法としては加熱プレス機、真空プレス機を用いたプレスによる接着、ローラーによる接着などが挙げられる。

【0062】

例えば加熱プレス機を用いたプレスによる接着の場合、加熱プレス機の天板と上記の接着性シートならびに被接着体 (C) の間にステンレス、鉄、チタン、アルミニウム、銅、などの金属またはそれらの合金などの保護板や、全芳香族ポリイミドおよび／または全芳香族ポリアミドなどの耐熱性ポリマーからなるフィルム、および／またはこれらの耐熱性ポリマーからなる繊維などの樹脂を、熱伝導を阻害しない程度の厚さで、接着面全体で圧力が伝わるように緩衝材として挟んでもよい。

【0063】

温度や圧力、時間などの接着条件は特に限定されないが、用いられる接着性シートと被接着体 (C) の材質または組合せによりこれらの接着の際任意にコントロールできる。接着の際の好適な温度としては、例えば、 $20^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ の範囲が例示できる。好ましくは $50^{\circ}\text{C} \sim 550^{\circ}\text{C}$ の範囲である。さらに好ましくは、 $100^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ の範囲である

。また接着の際の圧力は、接着性シートと被接着体同士が全体的に受ける平均圧力としては0.001MPa~1000MPaの範囲であり、好ましくは0.01MPa~100MPaの範囲である。圧力としては0.001MPa未満の場合、十分に接着することができず、また100MPaより高い圧力の場合、被接着体(C)が破損する場合がある。

【0064】

また、接着の際の保圧時間は接着工程における接着方式や接着温度、被接着体形状による圧力の伝わり方、熱伝導性などを考慮して、適宜最適な条件を選択することができる。特に限定されるものではないが、例えば平面加熱プレス機を用いて加熱加圧接着をする場合などは、0.1秒~48時間の範囲が好ましい。0.1秒未満の場合、接着力不足となり、接着力の安定した積層体が得られにくくなる。48時間より長い場合、生産性が低くなるだけでなく、長時間、高温高圧条件に供すると、本発明の積層体の接着性シート層を他の有機材料からなる被接着体(C)と接着する際、接着性シートと有機材料からなる被接着体(C)との接着力が低下することがある。即ち、接着性シートと半導体チップ上アルミ配線の絶縁保護層などとの接着性の低下が起こる。この原因は定かではないが、接着性シートの特に表面の熱による化学変化や、高温高圧によるモロフォロジー変化によるものと考えられる。より好ましくは、接着の際の保圧時間は、1秒~24時間の範囲がより好ましい。また、接着の際には温度を上昇させ所定の圧力で所定の時間接着させた後、室温で一定時間加圧したまま放冷してもよく、また温度を上昇させ所定の圧力で所定の時間接着させた後、圧力を解除した状態で一定時間保温したままにしてもよい。

【0065】

また、被接着体(C)を両面に有する積層体を製造する場合、コストや接着精度、接着位置精度などの観点から、目的に応じて、両面同時に接着してもよく、片面を接着した後、他の面を接着するなどの逐次的な接着を施しても構わない。

【実施例】

【0066】

以下、実施例により本発明方法をさらに詳しく具体的に説明する。ただしこれらの実施例は本発明の範囲が限定されるものではない。

本発明における物性の測定方法、効果の評価方法は次の方法に従って行った。

【0067】

(1) 接着性評価

積層フィルムと被接着体(C)とを用いて積層体の作成を試みた際に、接着できなかった場合を×、接着できるものの、手で曲げると曲部から剥離が生じたり、積層体を積層フィルムと被接着体(C)とにほとんど力を要せずに手で引き剥がすことが可能な場合を△、手で曲げても剥離が生じなかったり、手で剥離を試みても接着界面での剥離が困難である場合を○として評価した。

【0068】

(2) 粘弾性測定

約22mm×10mmのサンプルを用い、50℃~500℃の範囲で昇温させ、6.28rad/sの周波数においてRheometrics RSA IIにて測定を行った。ガラス転移点は測定より得られた動的貯蔵弾性率E'、動的損失弾性率E''によって算出される動的損失正接tanδの値から算出した。

【0069】

(3) フィルム機械物性

接着性シート又は基材(A)のヤング率及び強伸度は50mm×10mmのサンプルを用いて、25℃にて引っ張り速度5mm/分にて、オリエンテックUCT-1Tにより測定を行った。

【0070】

(4) シリコンウェハの表面粗度測定

用いたシリコンウェハの中央部分1.2mm×0.92mmを非接触3次元微小表面形状観察システムNT-2000(WYKO)にて測定を行った。

【0071】

(5) 膨潤度

膨潤下状態の重量 (W_W) と乾燥した状態の重量 (W_D) とから下記式 (1)

$$\text{膨潤度 (wt/wt\%)} = (W_W / W_D - 1) \times 100 \cdots (1)$$

により算出した。

【0072】

(6) 線熱膨張係数

約 13 mm (L_0) \times 4 mm のサンプルを用いて、TA インストルメント TMA 2940 Thermomechanical Analyzer により、昇温速度 10 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて、50 $^{\circ}\text{C}$ \sim 250 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で昇温、降温させ、100 $^{\circ}\text{C}$ から 200 $^{\circ}\text{C}$ の間での試料長の変化量 ΔL を測定し、下記式 (2)

$$\text{線熱膨張係数 (ppm/}^{\circ}\text{C)} = 10000 \times \Delta L / L_0 \cdots (2)$$

により算出した。

【0073】

[実施例 1]

温度計、攪拌装置及び原料投入口を備えた反応容器に、窒素雰囲気下、脱水 NMP 1920 g を入れ、更に 1, 4-フェニレンジアミン 26.52 g を加え完全に溶解させた。その後、氷浴にて冷却し、ジアミン溶液の温度を 3 $^{\circ}\text{C}$ とした。この冷却したジアミン溶液に無水ピロメリット酸 53.46 g を添加し 1 時間反応させた。この時反応溶液の温度は 5 \sim 20 $^{\circ}\text{C}$ であった。更に該反応液を室温 (23 $^{\circ}\text{C}$) 下 3 時間反応させ、次いで、無水フタル酸 0.091 g を添加し、1 時間反応させアミン末端封止を行い、粘調溶液としてポリアミック酸 NMP 溶液を得た。

【0074】

得られたポリアミック酸溶液をガラス板上に厚み 1.5 mm のドクターブレードを用いてキャストし、無水酢酸 1050 ml、ピリジン 450 g 及び NMP 1500 ml からなる 30 $^{\circ}\text{C}$ の脱水縮合浴に 30 分浸漬しイミド/イソイミド化させ、支持体であるガラス板から分離し、ゲルフィルムを得た。

【0075】

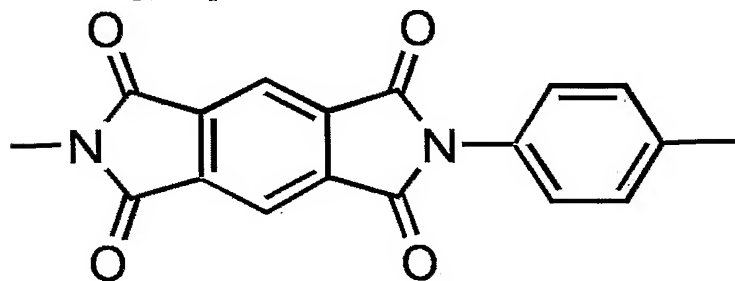
得られたゲルフィルムを NMP に室温下 20 分浸漬させ洗浄を行った後、該ゲルフィルムの両端をチャック固定し、室温下、直交する 2 軸方向にそれぞれ 1.85 倍に 10 mm/sec の速度で同時二軸延伸した。延伸開始時のゲルフィルムの膨潤度は 1510% であった。

【0076】

延伸後のゲルフィルムを枠固定し、乾燥空気を用いた熱風乾燥機にて 160 $^{\circ}\text{C}$ から 300 $^{\circ}\text{C}$ まで多段的に昇温していき、乾燥及び熱処理を実施した。次いで、熱風循環式オーブンを用いて 300 $^{\circ}\text{C}$ \sim 450 $^{\circ}\text{C}$ まで多段的に昇温していき全芳香族ポリイミドフィルムからなる基材 (A) を得た。従って、該基材 (A) は、下記式 (I-a)

【0077】

【化 9】



\cdots (I-a)

で表される構成単位のみからなる全芳香族ポリイミドフィルムよりなる基材 (A) である

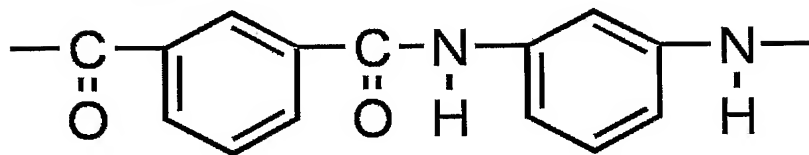
。得られた基材 (A) の厚みは $13\ \mu\text{m}$ であり、縦方向横方向のヤング率はそれぞれ、 $17.2\ \text{GPa}$ 、 $18.5\ \text{GPa}$ であった。また、 $50^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ の範囲で動的粘弾性測定を行ったところ、ガラス転移点は観測されなかった。このことからガラス転移点は 500°C 以上であることを確認した。また、該基材 (A) の線熱膨張係数は $-6\ \text{ppm}$ であった。

【0078】

また、帝人テクノプロダクツ株式会社製コーネックス (登録商標) のパウダーを N-メチル-2-ピロリドン (以下 NMP と略す。) に 5°C で分散させた後、 40°C で溶解させ $10\ \text{wt}\%$ 溶液を得た。このコーネックス (登録商標) $10\ \text{wt}\%$ 溶液をガラス板上に貼り付け固定した上記全芳香族ポリイミドフィルムからなる基材 (A) 上に、厚み $28\ \mu\text{m}$ のバーコーターを用いて流延させた。その後、熱風乾燥機にて 160°C にて 30 分乾燥させた後多段的に昇温していき、最終的に $300^\circ\text{C}/30$ 分の乾燥及び熱処理を行うことにより全芳香族ポリアミドよりなる熱接着層 (B) を有する接着性シートを得た。したがって、該熱接着層 (B) は、下記式 (III)

【0079】

【化10】



... (III)

であらわされる全芳香族ポリアミドよりなる熱接着層 (B) である。このようにして基材 (A) の片面に熱接着層 (B) が塗膜形成された積層フィルムを得た。

【0080】

該積層フィルムの厚みは、 $16\ \mu\text{m}$ であった。従って熱接着層 (B) の塗膜厚みは $3\ \mu\text{m}$ であることを確認した。また、該接着層のガラス転移点は 285°C であった。

【0081】

積層フィルムの縦方向横方向のヤング率はそれぞれ、 $13.9\ \text{GPa}$ 、 $13.6\ \text{GPa}$ であった。また、線熱膨張係数は $-5\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$ であった。

【0082】

[実施例2]

実施例1で得られた積層フィルムを基材 (A) 面が上になるようにしてガラス板上に貼り付け、固定した。該積層フィルム上にコーネックス (登録商標) $10\ \text{wt}\%$ NMP 溶液を厚み $28\ \mu\text{m}$ のバーコーターを用いて流延させた。その後、熱風乾燥機にて 160°C にて 30 分乾燥させた後多段的に昇温していき、最終的に $300^\circ\text{C}/30$ 分の乾燥及び熱処理を行うことにより全芳香族ポリアミドよりなる熱接着層 (B) を形成した。このようにして基材 (A) の両面に熱接着層 (B) が塗膜形成された積層フィルムを得た。

【0083】

該積層フィルムの厚みは、 $19\ \mu\text{m}$ であった。すなわち厚み $13\ \mu\text{m}$ の全芳香族ポリイミドフィルムからなる基材 (A) の両面に厚み $3\ \mu\text{m}$ の全芳香族ポリアミドからなる熱接着層 (B) が塗膜された積層フィルムが得られた。また、該接着層のガラス転移点は実施例1と同じく 285°C であった。

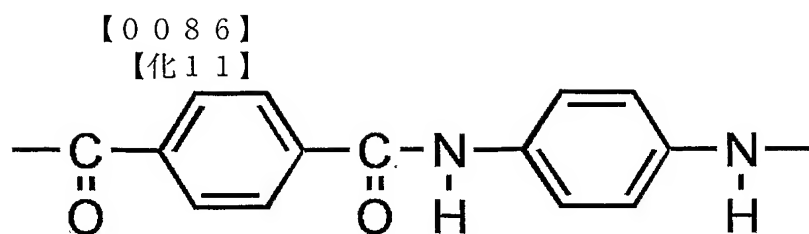
【0084】

積層フィルムの縦方向横方向のヤング率はそれぞれ、 $11.2\ \text{GPa}$ 、 $10.7\ \text{GPa}$ であった。また、線熱膨張係数は $-4\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$ であった。

【0085】

[実施例3]

基材 (A) として、帝人アドバンスフィルム製全芳香族アラミドフィルムであるアラミカ (登録商標) を用いた。従って、該基材 (A) は、下記式 (II)



... (II)

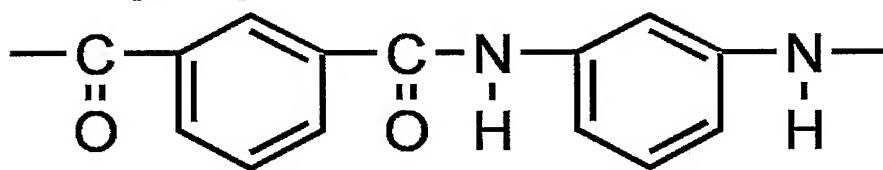
で表される構成単位のみからなる全芳香族ポリアミドフィルムよりなる。該基材 (A) の厚みは $12\ \mu\text{m}$ であり、縦方向横方向のヤング率はそれぞれ、 $14.9\ \text{GPa}$ 、 $14.6\ \text{GPa}$ であった。また、動的粘弾性測定から算出したガラス転移点は 355°C であった。また、該基材 (A) の線熱膨張係数は $2\ \text{ppm}$ であった。

【0087】

更に、コーネックス（登録商標） $10\ \text{wt}\%$ 溶液をガラス板上に貼り付け固定した上記全芳香族アラミドフィルムからなる基材 (A) 上に、厚み $28\ \mu\text{m}$ のバーコーターを用いて流延させた。その後、熱風乾燥機にて 160°C にて 30 分乾燥させた後多段的に昇温していき、最終的に $300^\circ\text{C}/30$ 分の乾燥及び熱処理を行うことにより全芳香族ポリアミドフィルムよりなる熱接着層 (B) を有する接着性シートを得た。したがって、該熱接着層 (B) は、下記式 (III)

【0088】

【化12】



... (III)

であらわされる全芳香族ポリアミドよりなる熱接着層 (B) である。このようにして基材 (A) の片面に熱接着層 (B) が塗膜形成された積層フィルムを得た。

【0089】

該積層フィルムの厚みは、 $15\ \mu\text{m}$ であった。従って熱接着層 (B) の塗膜厚みは $3\ \mu\text{m}$ であることを確認した。また、該接着層のガラス転移点は 285°C であった。

積層フィルムの縦方向横方向のヤング率はそれぞれ、 $11.4\ \text{GPa}$ 、 $10.8\ \text{GPa}$ であった。また、線熱膨張係数は $2\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$ であった。

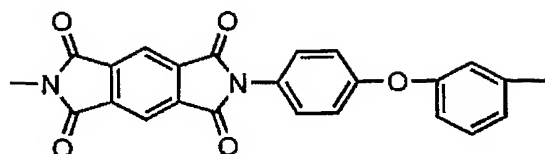
【0090】

[実施例4]

実施例1で用いたものと同じ全芳香族ポリイミドフィルムを基材 (A) として用いた。温度計、攪拌装置及び原料投入口を備えた反応容器に、窒素雰囲気下、脱水NMP $1840\ \text{g}$ を入れ、更に3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル $76.58\ \text{g}$ を加え完全に溶解させる。その後、氷浴にて冷却し、ジアミン溶液の温度を 3°C とした。この冷却したジアミン溶液に無水ピロメリット酸 $83.42\ \text{g}$ を添加し1時間反応させた。この時反応溶液の温度は $5\sim 20^\circ\text{C}$ であった。更に該反応液を 50°C にて3時間反応させ、粘調溶液として $8\ \text{wt}\%$ ポリアミック酸NMP溶液を得た。このポリアミック酸 $8\ \text{wt}\%$ NMP溶液をガラス板上に貼り付け固定した上記全芳香族ポリイミドフィルムからなる基材 (A) 上に、厚み $28\ \mu\text{m}$ のバーコーターを用いて流延させた。その後、熱風乾燥機にて 160°C にて 30 分乾燥させた後多段的に昇温していき、最終的に $350^\circ\text{C}/20$ 分の乾燥及び熱イミド化処理を行うことにより全芳香族ポリイミドよりなる熱接着層 (B) を有する接着性シートを得た。したがって、該熱接着層 (B) は、下記式 (IV-a)

【0091】

【化 13】



．．． (IV-a)

であらわされる全芳香族ポリイミドからなる熱接着層 (B) である。このようにして基材 (A) の片面に熱接着層 (B) が塗膜形成された積層フィルムを得た。

【0092】

該積層フィルムの厚みは、 $16\mu\text{m}$ であった。従って熱接着層 (B) の塗膜厚みは $3\mu\text{m}$ であることを確認した。また、該接着層のガラス転移点は 330°C であった。

積層フィルムの縦方向横方向のヤング率はそれぞれ、 14.2GPa 、 14.4GPa であった。また、線熱膨張係数は $-4\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ であった。

【0093】

[実施例 5～18]

上記のごとく得られた積層フィルムを用いて、下記表1に示す組合せで、各種被接着体 (C) の上に積層フィルムの熱接着層 (B) 面を密着するように載せた後、金板で挟み、更に圧力斑をなくす目的に緩衝材としてケブラー製の平織りの布を載せ、加熱プレス機内にセットした。加熱プレス機にて実接面の表面温度を 350°C にした後、 5.5MPa で2分間プレスして、積層体を得た。積層体の厚み及び積層フィルム-被接着体 (C) 間接着性及び積層フィルムと被接着体 (C) との線熱膨張係数差 (ΔCTE) を表1に記す。

【0094】

【表1】

実施例	積層フィルム	被接着体	被接着体厚 (μm)	積層体厚 (μm)	接着性	ΔCTE ($\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$)
5	実施例1	シリコンエハ	625	640	○	9
6	実施例1	SUS304	1000	1016	○	22
7	実施例1	フェライト [*] 板	500	515	○	未測定
8	実施例1	電解銅箔	35	70	○	23
9	実施例1	42合金	18	34	○	11
10	実施例1	カプトンH	25	41	○	30
11	実施例3	シリコンエハ	625	639	○	2
12	実施例3	SUS304	1000	1014	○	15
13	実施例3	フェライト [*] 板	500	515	○	未測定
14	実施例3	42合金	18	31	○	16
15	実施例3	グリ [*]	500	513	○	未測定
16	実施例4	シリコンエハ	625	641	○	8
17	実施例4	銅箔	35	69	○	22
18	実施例4	カプトンH	25	40	○	29

【0095】

[実施例 19]

実施例 1 にて得られた積層フィルムを熱接着層が上になるようにして 4 枚密着するように重ねた後、その上に実施例 1 にて用いたものと同じ基材 (A) を更に上に密着するように重ねた後、金板で挟み、更に圧力斑をなくす目的に緩衝材としてケブラー製の平織りの布を載せ、加熱プレス機内にセットした。加熱プレス機にて実接面の表面温度を 3 5 0 °C にした後、5 . 5 M P a で 2 分間プレスして、全芳香族ポリイミドフィルムからなる基材 (A) 5 層と全芳香族ポリアミドからなる熱接着層 (B) 4 層とが交互に積層された積層体を得た。該積層体の厚みは 7 1 μ m であり、接着性評価は○であった。

【 0 0 9 6 】

[実施例 2 0]

実施例 3 にて得られた積層フィルムを熱接着層が上になるようにして 4 枚密着するように重ねた後、その上に実施例 3 にて用いたものと同じ基材 (A) であるアラミカ (登録商標) を更に上に密着するように重ねた後、金板で挟み、更に圧力斑をなくす目的に緩衝材としてケブラー製の平織りの布を載せ、加熱プレス機内にセットした。加熱プレス機にて実接面の表面温度を 3 5 0 °C にした後、5 . 5 M P a で 2 分間プレスして、全芳香族ポリアミドフィルムからなる基材 (A) 5 層と全芳香族ポリアミドからなる熱接着層 (B) 4 層とが交互に積層された積層体を得た。該積層体の厚みは 6 9 μ m であり、接着性評価は○であった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、電子実装用途における絶縁層、半導体装置用途における半導体ウェハ固定用接着性フィルムとして好適に用いられる積層フィルムとそれを用いた積層体を提供する。

【解決手段】 ガラス転移温度が 3 5 0 ℃以上の特性を有する全芳香族ポリイミドフィルム又は全芳香族ポリアミドフィルムからなる基材（A）の片面又は両面にガラス転移点が 1 8 0 ℃以上、3 5 0 ℃未満の特性を有する全芳香族ポリイミド又は全芳香族ポリアミドからなる熱接着層（B）が形成されてなる積層フィルム。また、該積層フィルム及び被接着体（C）とからなる積層体。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 4 2 6 4 5 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 0 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号

氏 名

帝人株式会社